

УДК 543.272.2

ВОДОРОД В ТВЕРДЫХ ОБРАЗЦАХ/ АНАЛИТИЧЕСКАЯ МЕТОДИКА HORIBA JOBIN IVON

Поступила в редакцию 25 апреля 2007 г.

В статье, с использованием данных фактических измерений, обсуждаются: схема, описание основных особенностей прибора и принцип измерения нового анализатора водорода EMGA-521/621 HORIBA в твердых образцах, которые обладают возможностью контроля за увеличением температуры не только для определения валового содержания водорода, но также и для того, чтобы узнать больше о поведении водорода в материалах.

Описано поведение водорода в образце при использовании функции гибкого управления мощностью анализатора, а также важность предварительной обработки образца при анализе водорода.

Помимо определения валового содержания водорода два новых механизма были включены в этот анализатор с целью анализа при увеличении температуры, подходящие для разработки различных материалов: механизм обхода колонки и механизм компенсации сопутствующего газа.

Показаны условия и результаты проведения испытаний различных материалов.

Ключевые слова: водород, анализ, твердый образец

Введение

Потребность рынка в анализаторах водорода в твердых образцах увеличивается год от года. Не будет преувеличением сказать, что внимание сосредотачивается на водороде (H, атомный номер 1) в почти всех твердых образцах от сплавов на основе железа и цветных металлов до керамических и сверхпроводящих материалов. HORIBA разработаны анализаторы водорода EMGA-521/621 в твердых образцах, которые обладают возможностью контроля за повышением температуры не только для определения общего содержания водорода, но также и для того, чтобы узнать больше о поведении водорода в материалах.

Помимо определения общего содержания водорода в этот анализатор были включены два новых механизма с целью проведения анализа при повышении температуры. Эти механизмы подходят для разработки методик анализа различных материалов: механизм обхода колонки и механизм компенсации сопутствующего газа. В статье сообщается об основном принципе измерения, характеристиках и аналитических пара-

метрах точности для этого анализатора, пример анализа типичного образца с использованием функции анализа повышения температуры, а также реакции водорода с графитовым тиглем и оловянным плавнем, наряду с сорбционным эффектом.

Свойства водорода в металлах

Водород в металлах демонстрирует следующие типичные свойства:

- легко диффундирует даже при низких температурах,
- вызывает коррозию по границам зерен,
- приводит к хрупкому разрыву,
- ухудшает свойства цветных металлов.

Напротив, увеличение содержания водорода в керамике или сверхпроводящих материалах альтернативно улучшает их свойства.

Выделение водорода из материалов может происходить различными путями:

- в течение охлаждения расплава до комнатной температуры (диффузный водород);
- в твердом состоянии до достижения линии

солидуса от комнатной температуры (диффузный водород):

– после расплавления (остаточный водород).

Из этих трех форм водорода прибор EMGA-521/621 может измерять диффузный и остаточный водород.

Принцип измерения

В анализаторе используется плавление образца в атмосфере инертного газа с использованием импульсной печи, колоночное разделение и детектор по теплопроводности (катарометр) по схеме, соответствующей стандарту JIS Z 2614. Ток, протекающий через графитовый тигель, вызывает выделение тепла по закону Джоуля ($Q = I^2 R$) и полученная высокая температура нагревает и плавит образец в инертном газе (в этом примере

использовался аргон). Кислород в образце реагирует с графитом и извлекается в виде монооксида (CO), водород и азот извлекаются в виде газов H_2 и N_2 , и выносятся вместе с инертным газом (несущий газ).

С другой стороны, так как датчик (катарометр) не обладает селективностью к газам, то, после окисления углерода в диоксид (CO_2) селективным газовым окислителем, CO адсорбируется в обезуглероживателе, а вода адсорбируется дегидратирующим агентом. Оставшиеся водород и азот разделяются в делительной колонке, и их содержание измеряется катарометром. На рис. 1 показан общий вид анализатора. На рис. 2 показана схема газовых потоков. Далее приведены основные технические спецификации прибора:

Принцип работы	Плавление образца в атмосфере инертного газа с использованием импульсной печи, колоночного разделения и детектора (катарометра)
Время анализа, с	~ 100 от извлечения газа до измерения
Входной диапазон	Устанавливается автоматически от электронных весов или в ручном режиме
Градуировка	Одно- или многоточечная градуировка с использованием стандартного образца или газа. Приближение методом наименьших квадратов. Газовая функция градуировки. Функция компенсации способа градуировки. Память способа градуировки (ручной ввод), 5 способов градуировки. Графическое представление градуировки: функция результатов
Диапазон измерений, % по массе (ppm).....	0 – 0,02 (0 – 200); диапазон может быть расширен до 100 % путем уменьшения массы пробы
Компенсация, г	0,00001 – 99,999999
Масса пробы, г	1,0 (для черных металлов)
Точность (воспроизводимость)	$S_{n-1} = 0,04$ ppm или $CV = 1$ % (выбирается большее из двух значений при измерении по стандартному газу)
Условия анализа	Условия извлечения: управление печью по электрическому контролю мощности; установка потребляемой мощности; температурное регулирование. Условия интегрирования: интегрирование по времени или интегрирование до уровня компаратора досягаемости, что меньше. Графитовый тигель: большой или маленький
Устройства вывода	Результаты анализа – дисплей и принтер; сообщение – дисплей; заданные условия – дисплей и принтер
Хранение данных	Предопределенные типовые данные – до 100. Результаты анализа – до 10100.
Чувствительность (минимальное считываемое значение), % масс. (ppm)	0,000001 (0,01)

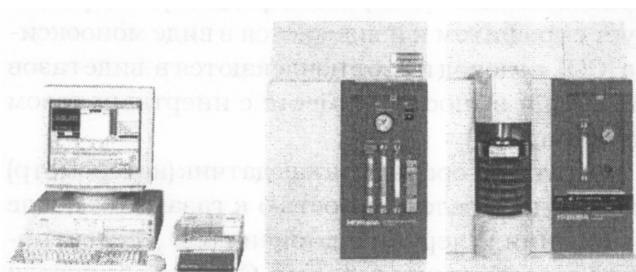


Рис.1. Анализатор водорода модели EMGA-621 для определения содержания водорода в твердых образцах

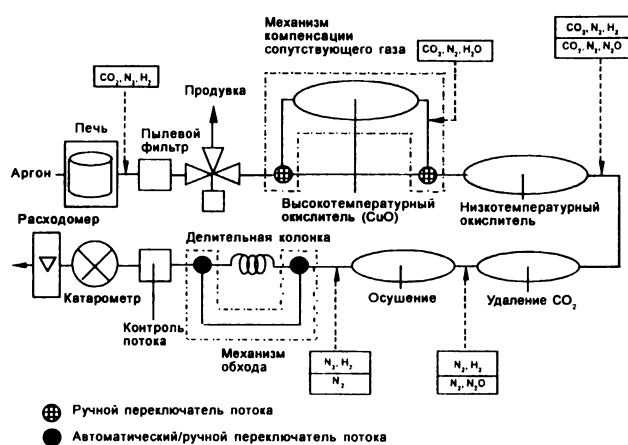


Рис.2. Схема газовых потоков в EMGA-621

Описание особенностей прибора

Колонка для разделения водорода и азота

Колонка для разделения водорода и азота, используемая в этом анализаторе, заполнена синтетическим цеолитом. Способность разделения на колонке увеличивается пропорционально уменьшению диаметра частиц наполнителя и увеличению давления. Адсорбируемый объем V на наполнителе можно выразить как $V = f(P, T)$, где T — температура и P — концентрация газа (парциальное давление). Когда концентрация газа постоянна, то V является функцией только температуры. Так как адсорбция всегда сопровождается выделением тепла, способность разделения улучшается постольку, поскольку температура становится ниже. На рис. 3 показано соотношение между температурой колонки и способностью разделения. На этом рисунке можно заметить, что способность разделения колонки улучшается, поскольку температура становится ниже. В этом анализаторе используется электронный холодильник, чтобы поддерживать температуру колонки приблизительно 20°C . Это уменьшает потерю давления и, кроме того, улучшает способность отделения азота.

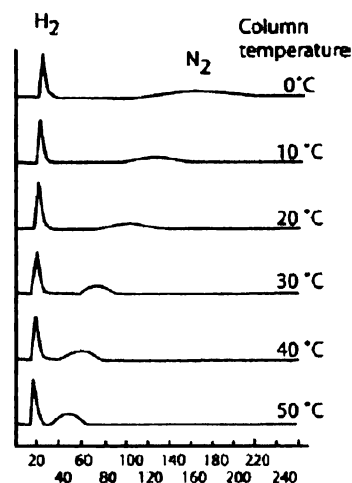


Рис.3. Влияние температуры колонки на разделение N_2 и H_2

Несущий газ

Аргон используется как несущий газ для анализатора, однако следует сделать важное замечание. Азот является идеальным в качестве несущего газа, так как компенсирует влияние азота, содержащегося в образце. Также при этом отпадает потребность разделять газы в колонке. Однако, при нагревании и дегазации графитового тигля при высоких температурах ($> 3000^\circ\text{C}$ при анализе тугоплавких материалов) водород реагирует с азотом и аммиаком NH_3 , образуя цианистоводородную кислоту HCN . Данная кислота является чрезвычайно ядовитым веществом. Из-за этой основной причины аргон используется вместо азота.

Графитовый тигель

Даже когда аргон используется как несущий газ, водород реагирует при $\sim 2000^\circ\text{C}$ с графитовым тиглем и образует метан (CH_4). Влияние CH_4 было подтверждено путем выдерживания графитового тигля при комнатной температуре и при 2000°C , дозируя водород. Олово (Sn) используется, как плавление, чтобы понижать температуру плавления образца, сокращая выделение водорода и уменьшая коррозию образца на тигле.

Мы также подтвердили сорбцию водорода плавнем. В табл. 1 приведены результаты измерений. Хотя сорбционный эффект, вызванный образованием CH_4 и плавнем, немного заметен. Если мы предполагаем, что будем анализировать образец, содержащий 1 ppm водорода, величина эффекта может тогда быть по оценке эквивалентной приблизительно 0,001 ppm, что лежит в пределах диапазона, который может быть на практике игнорирован.

Таблица 1

Влияние графитового тигля и Sn плавня на результаты измерений.

Температура тигля, °C	Комнатная	2000	2000
Sn плавень	Не используется	Используется	Используется
Среднее, ppm	159,9	157,9	159,0
Стандартное отклонение, ppm	0,099	0,057	0,141
Воспроизводи-мость, %	0,062	0,036	0,088

Функция анализа при повышении температуры

Дополнительная функция анализа при повышении температуры применяется для изучения поведения водорода. Это функция для постепенного увеличения мощности, прикладываемой к тиглю, с целью замедлить повышение его температуры.

Функция анализа при увеличении температуры позволяет классифицировать и определять количественно водород, выделяющийся по-разному. Анализатор также снабжен возможностью стабилизации температуры при обнаружении аналитического пика водорода.

Оператор может выбрать три функции стабилизации.

1. *Автоматическая*: пик экстракции определяется автоматически и температура поддерживается постоянной и равной температуре экстракции.

2. *Ручная*: оператор самостоятельно определяет пик экстракции и желательную температуру.

3. *Память*: условия сохранены в памяти прибора и извлечение выполняется при той же самой температуре.

Следующие две новые технологии были разработаны, чтобы эффективно продемонстрировать функцию анализа увеличения температуры.

Механизм обхода колонки

Механизм обхода колонки был разработан для сокращения времени задержки извлечения газа, которая является проблемой в течение анализа по увеличению температуры.

В течение анализа при постоянной температуре водород и азот проходят через разделительную колонку. Однако при этом разделение происходит непрерывно и газ, выделенный на начальных стадиях увеличения температуры, смешивается с газом, выделенным на последующих стадиях, таким образом препятствуя различению пиков. По этой причине, мы связали вход и выход колонки так, чтобы извлеченный газ мог быть непосредственно введен в датчик в течение анализа увеличению температуры. Это - механизм обхода колонки.

Хотя этот механизм работает автоматически в течение анализа увеличения температуры, его включение может быть осуществлено вручную. Это функция может также использоваться, чтобы измерить образцы, в которых содержание водорода очень низко, типа меди, в которой нет никакой необходимости разделять H_2 и N_2 на колонке.

Механизм компенсации сопутствующего газа

Во время увеличения температуры, описанного выше, все газовые компоненты, извлеченные из образца, должны быть измерены отдельно от водорода, так как используется механизм обхода колонки. Для этой цели был разработан механизм компенсации сопутствующего газа.

В постоянном газовом потоке CO селективно окисляется при комнатной температуре до CO_2 с использованием соответствующего окисляющего реактива. Однако, в потоке компенсации сопутствующего газа, поток переключен к высокотемпературному окисляющему реагенту вручную. Водород из образца, пройдя через высокотемпературный окислитель, окисляется до воды и поглощается.

В течение анализа по увеличению температуры все извлеченные газы измеряют в постоянном газовом потоке, затем поток после высокотемпературного окисления переключают туда, где водород удален, и измеряется сумма извлеченных газов. Данные для водорода могут быть получены вычитанием этих двух результатов измерения.

На рис.4 показаны результаты анализа образца стали.

Точность измерения системы обнаружения

Перед анализом реального образца подтверждалась точность измерения системы обнаружения в этом анализаторе. Водородный газ известной концентрации дозировали и измеряли с помощью EMGA-621, снабженного автоматическим регулятором напряжения. Измерения были выполнены 4 раза в течение двух дней (один раз утром и один раз вечером), затем 10 средних ре-

зультатов X и стандартные отклонения S_{n-1} были рассчитаны для каждого из измерений. Из результатов, как показано в табл. 2, мы можем су-

дить, что было очень небольшое колебание средних и что предел обнаружения ($5 S_{n-1}$) составил приблизительно 0,01 ppm.

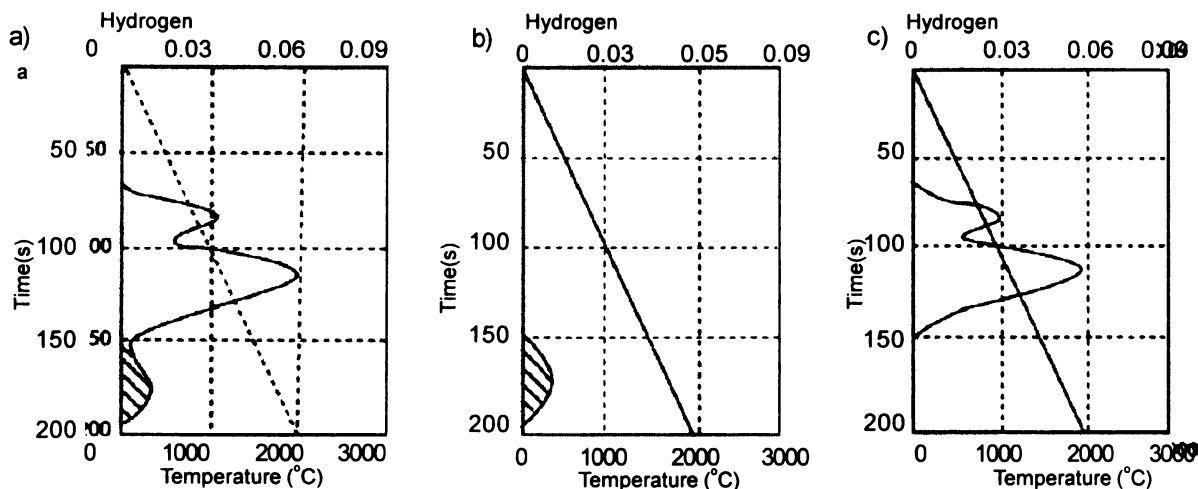


Рис.4. Процедуры анализа при повышении температуры: а - нагревание с обходом колонки; б - нагревание с параллельным использованием обоих методов: обхода колонки и компенсации сопутствующего газа; в - результаты после обработки профиля извлечения

Таблица 2

Воспроизводимость результатов при использовании дозатора водорода

Результат, ppm	1 день, утро	1 день, вечер	2 день, утро	2 день, вечер
Среднее	0,941	0,941	0,938	0,944
Среднеквадратическое отклонение	0,0024	0,0020	0,0012	0,0009

Обработка образцов и аналитическая точность

Предварительная обработка и атмосфера хранения

Предварительная обработка образцов важна при определении в них следовых количеств элементов. В частности, при определении водорода, весьма различные результаты могут быть получены в зависимости от состояния поверхности образца.

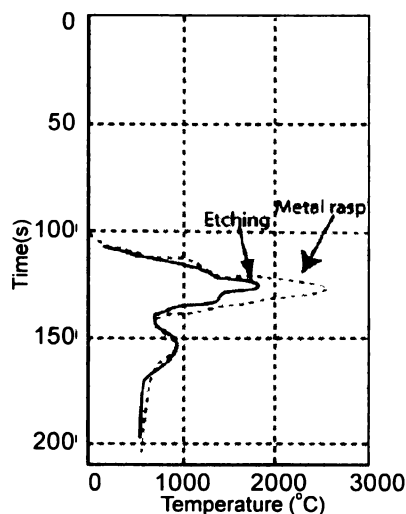


Рис.5. Влияние способа полировки (Etching - травление, Metal rasp - напильник) на профиль экстракции

Рис. 5 показывает различия между двумя образцами, которые были обработаны двумя различными методами: химическим травлением и механической обработкой напильником.

Пик образца, обработанного напильником, выше. Таким образом, мы можем предположить, что степень адсорбции воды на поверхности образца является больше в случае обработки напильником, чем химического травления.

В табл. 3 приведены результаты анализа предварительно дегидрогенизированного образца меди после хранения в течение шести дней при давлении семь атмосфер. Из результатов следует, что различие вызывается и атмосферой хранения.

Таблица 3

Влияние среды хранения на результаты определения содержания водорода (срок хранения - 6 дней)

Среда	Содержание, ppm
Газ аргон	0,000 ± 0,002
Сухой воздух	0,005 ± 0,006
Бензин	0,008 ± 0,003
Уксусная кислота	0,000 ± 0,003
Этанол	0,008 ± 0,004
Влажный воздух	0,008 ± 0,005
Вода	0,011 ± 0,018

Анализ образца стали

В табл.4 приведены результаты подтверждения воспроизводимости при анализе различных образцов. Образец JSS GS-1c в таблице – установочный образец для анализа газов в стали Института железа и стали Японии, а установочный образец HORIBA – стальной образец, используемый для внутренней установки, оба из которых – аустенитная нержавеющая сталь, имеющая ус-

тойчивые концентрации. Образец JSS GS-1c в форме бруска, почти свободный от окисленного слоя на его поверхности, был проанализирован после выполнения только очистки поверхности. С другой стороны, установочный образец HORIBA был тщательно обработан напильником с осторожностью, чтобы предотвратить нагревание поверхности образца.

Таблица 4

Результаты определения содержания водорода в различных типах образцов

Образец	JSS GS-1c (Fe)	JY set-up (Fe)	Cu	Al
Масса, г	~1,0	~1,0	~1,4	~1,0
Пробоподготовка	Нет	Нет	Кислотой	Щелочью
Плавень (Sn), г	1,0	1,0	Нет	Нет
Температура, °C	2000	2000	2000	2000
Время, с	75	75	70	70
Среднее значение, ppm	1,611	5,611	0,241	0,394
СКО, ppm	0,050	0,047	0,017	0,028
Число измерений	10	10	10	10

Образцы меди и алюминия в виде брусков являются коммерческими изделиями и имеют чистоту 99,9% или более. Медь обрабатывали кислотой, в то время как алюминий – щелочью. Чтобы улучшить воспроизводимость результатов, предпочтительно поддерживать вес образцов постоянным настолько, насколько возможно.

Обработка образцов

Следующие моменты относительно обработки образцов должны быть приняты во внимание, чтобы определять содержание водорода в твердых образцах с высокой точностью. В частности, пробоподготовка имеет важное значение для определения следовых количеств водорода в образцах.

1. Образцы должны быть отшлифованы тщательно и осторожно, чтобы предотвратить нагревание образца, когда наблюдается окисленный слой на образце.
2. Химическое травление должно выполняться в одно то же самое время для каждого образца.
3. После обработки поверхности приступайте к анализу образца настолько быстро, насколько возможно.
4. Вода должна быть удалена из защитной атмосферы.
5. Вес должен быть настолько постоянен, насколько возможно.
6. Избегайте нагрева образцов при их сушке.

Анализ при повышении температуры

В этом разделе описана, используя результа-

ты анализа реального образца, функция анализа при увеличении температуры – важная особенность этого анализатора. Использовались образцы гидрида титана (TiH_2) и гидрида кальция (CaH_2), оба – коммерческие изделия. Температуру повышали со скоростью $5^\circ C/c$ и применяли автоматический метод распознавания пика.

На рис. 6 показан профиль извлечения гидрида титана. Температуры удержания пика были 600 и $810^\circ C$.

На рис. 7 показан профиль извлечения гидрида кальция, отличный от профиля гидрида титана. Температуры удержания пика были 400 , 700 и $900^\circ C$.

Рис. 8 показывает профиль извлечения смеси гидрида титана и гидрида кальция в пропорции 1:2,5 с увеличением температуры. Температуры удержания пика были 280 , 450 , 650 и $820^\circ C$.

Сравнивая рис. 6, 7 и 8 видим, что пики при 280 , 450 и $820^\circ C$ соответствуют водороду, извлеченному из гидрида кальция, а пик при $650^\circ C$ – из гидрида титана.

На рис. 9 показан профиль извлечения водорода из смешанного образца гидрида титана и гидрида кальция, в котором увеличено отношение гидрида кальция к гидриду титана в пропорции 1: 2,5. Как и должно быть, пик при $820^\circ C$ увеличился.

Как упомянуто выше, анализ при увеличении температуры является чрезвычайно важным при изучении поведения водорода.

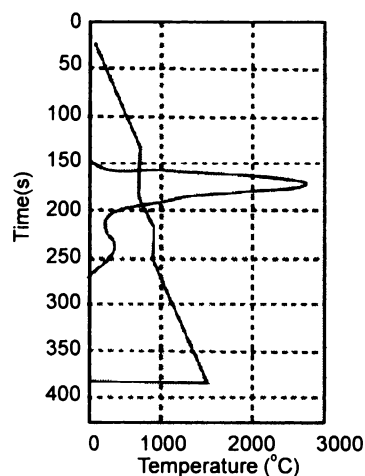


Рис.6. Профиль извлечения для гидрида титана

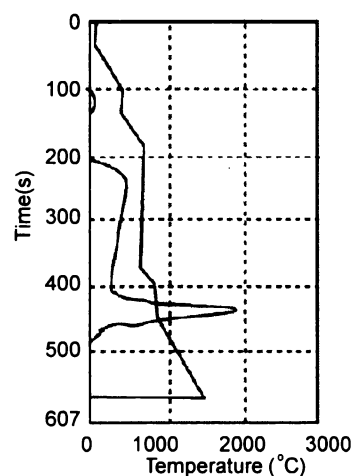


Рис.7. Профиль извлечения для гидрида кальция

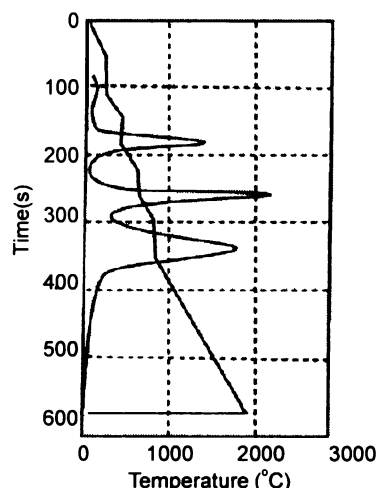


Рис.8. Профиль извлечения для смеси гидрида титана и гидрида кальция

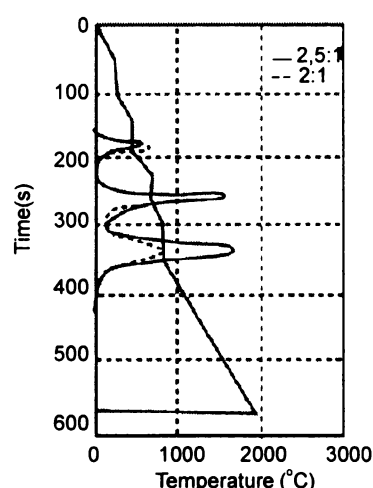


Рис.9. Профили извлечения для двух различных смесей гидрида титана и гидрида кальция

Выводы

Устранение поглощения на поверхности образца является очень важным моментом при анализе водорода с высокой точностью в твердых образцах. Воспроизводимые данные могут быть получены с использованием надежных методов пробоподготовки. Наличие функции анализа при повышении температуры позволяет показать тепловое поведение водорода. Предполагается,

что потребность в определении содержания водорода будет увеличиваться в будущем, сопровождая развитие новых материалов, так что легко предположить, что функция анализа при повышении температуры этого анализатора будет очень полезной, особенно для определения следов водорода (0,1 ppm или менее) в легких сплавах (алюминии).

* * * * *

HYDROGEN IN SOLIDS. ANALYTICAL NOTE BY HORIBA JOBIN IVON

In this article, using the data of actual measurements, the circuit, the description of the basic features of the device and a principle of measurement of the new analyzer of hydrogen HORIBA Jobin Yvon EMGA-521/621 in solid samples are discussed, which possess an opportunity of the temperature control not only for the analysis of the total content of hydrogen but also and to find out more about behaviour of hydrogen in materials.

The behaviour of hydrogen in a sample is described at use of function of flexible management by capacity of the analyzer, and also importance of preliminary processing of a sample at the analysis of hydrogen.

Besides the analysis of the total content of hydrogen two new mechanisms have been included in this analyzer with the purpose of the analysis at increase the temperatures suitable to development of various materials: the mechanism of detour of a column and the mechanism of indemnification of accompanying gas.

Conditions and results of carrying out of tests of real samples are discussed.

Keywords: hydrogen, analysis, solid sample